



Herstellung einer Brennstoffzelle mit Plasmabehandlung**Publication number:** DE19815209**Publication date:** 1999-10-14**Inventor:** MEISSNER DIETER (DE); MEUSINGER JOSEFIN (DE);
HIESGEN RENATE (DE)**Applicant:** KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH (DE)**Classification:****- International:** *H01M8/10*; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02**- European:** H01M8/10B2; H01M8/10E2**Application number:** DE19981015209 19980404**Priority number(s):** DE19981015209 19980404**Also published as:** WO9952159 (A3) WO9952159 (A2)**Report a data error here****Abstract of DE19815209**

The invention relates to a method for producing a PEM fuel cell, whereby an electrolyte membrane undergoes plasma processing and electrodes are placed on both sides of said membrane. Preferably, the plasma is produced from gases containing silicon or carbon. Plasma processing results in enhanced performance characteristics for said fuel cell. Fuel cells produced according to the inventive method can be used for internal reforming purposes.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 15 209 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/02

⑲ Aktenzeichen: 198 15 209.4
⑳ Anmeldetag: 4. 4. 98
㉓ Offenlegungstag: 14. 10. 99

DE 198 15 209 A 1

⑦① Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:
Meissner, Dieter, Dr., 52428 Jülich, DE; Meusinger,
Josefin, Dr., 52064 Aachen, DE; Hiesgen, Renate,
Dr., 52428 Jülich, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 42 06 490 C2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Herstellung einer Brennstoffzelle mit Plasmabehandlung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle, bei der die Elektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen wird und auf die Elektrolytmembran beidseitig Elektroden ausgebracht werden. Das Plasma wird vorzugsweise aus silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugt.

Die Plasmabehandlung bewirkt gesteigerte Leistungen der Brennstoffzelle.

Verfahrensgemäß hergestellte PEM-Brennstoffzellen eignen sich zur Durchführung einer internen Reformierung.

DE 198 15 209 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle sowie eine Verwendung der hergestellten Brennstoffzelle.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1. Als Elektrolytschicht wird eine Polymer-Elektrolytmembran (PEM) z. B. bestehend aus Nafion® vorgesehen.

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80° C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Als Brennstoff kann unter anderem Methan oder Methanol vorgesehen werden. Die genannten Brennstoffe werden durch Reformierung oder Oxidation u. a. in Wasserstoff oder wasserstoffreiches Gas umgewandelt.

Als katalytisch aktive Partikel werden zum Beispiel Platinmetalle wie Platin oder Ruthenium vorgesehen.

Nachteilhaft passieren neben dem Wasserstoff teilweise auch der alkoholische Brennstoff und weitere Produkte die Elektrolytmembran. Leistungsverluste zum Beispiel infolge von Katalysatorvergiftungen sind die Folge.

Zur Vermeidung derartiger Leistungsverluste wird gemäß der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen DE 197 34 634.0-45 vorgeschlagen, eine Sperrschicht zwischen dem in die Brennstoffzelle eingeleiteten Brennstoff und der Elektrolytmembran vorzusehen. Die Sperrschicht ist durchlässig für atomaren oder molekularen Wasserstoff und im wesentlichen undurchlässig für alkoholische Brennstoffe wie Methanol.

Die Sperrschicht besteht z. B. aus einem elektronisch leitfähigen Hydridbildner und zwar insbesondere aus einem metallischen Hydridbildner. Palladium oder Palladium-Silberlegierungen stellen geeignete metallische Hydridbildner dar, um zu einer Sperrschicht zu gelangen.

Eine Palladium-Silberschicht dient ferner der Katalyse der ablaufenden Reaktionen in einer Brennstoffzelle.

Problematisch ist die Aufbringung einer Sperrschicht auf die Elektrolytmembran. Die üblicherweise hierfür eingesetzten Sputterverfahren führen regelmäßig zu einer unzureichenden Bedeckung der Elektrolytmembran mit dem Sperrschichtmaterial.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung einer leistungsfähigen Brennstoffzelle sowie eine vorteilhafte Verwendung der hergestellten Brennstoffzelle.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs sowie durch eine Verwendung mit den Merkmalen des Nebenanspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Verfahrensgemäß wird eine Polymerelektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen. Hierunter ist zu verstehen, daß die Polymerelektrolytmembran in ein Plasma für wenigstens mehrere Sekunden gebracht wird.

Eine Plasmabehandlung bewirkt, daß die Durchlässigkeit für organische Verbindungen durch die Polymerelektrolytmembran verringert wird. Im verminderten Umfang können dadurch Alkohole vom Anodenraum der Brennstoffzelle durch die Polymerelektrolytmembran hindurch zum Katho-

denraum gelangen. Die Verminderung der unerwünschten Durchtritte von Alkoholen führt zu einer Leistungssteigerung der Brennstoffzelle.

Nach der Plasmabehandlung werden in bekannter Weise 5 Elektroden beidseitig auf die Polymerelektrolytmembran aufgebracht.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird die Plasmabehandlung mit silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen durchgeführt. Beispiele für die Gase sind Silane, Acetylen, Benzol, Toluol oder Ethan. Aus diesen Gasen wird z. B. durch Anlegen eines entsprechend starken elektrischen Wechselfeldes ein Plasma erzeugt. Für einige Sekunden oder einige Minuten wird die Polymerelektrolytmembran in das Plasma hineingebracht. Anschließend liegt eine 10 Polymerelektrolytmembran vor, die die gewünschte verringerte Durchlässigkeit für organische Verbindungen, insbesondere für Alkohole aufweist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens werden dem Plasma metallorganische Verbindungen zugegeben. Es entstehen dann im Plasma Metallionen. Die Metallionen werden an der Oberfläche der Membran abgeschieden. Die Metallionen sind dabei so gewählt, daß sie die gewünschten katalytischen Eigenschaften aufweisen. So wird zusammen mit der Plasmabehandlung die Polymerelektrolytmembran mit katalytisch aktiven Partikeln in einem Verfahrensschritt belegt. 25

In einer alternativen Ausführungsform wird eine Elektrode der Plasmakammer aus katalytisch aktivem Material während der Plasmabehandlung eingesetzt und dabei gesputtert. Metallionen lösen sich dann aus der Elektrode heraus und scheiden sich an der Polymerelektrolytmembran als Metall ab. So wird zusammen mit der Plasmabehandlung die Polymerelektrolytmembran mit katalytisch aktiven Partikeln in einem Verfahrensschritt belegt. 30

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der beiden vorgenannten Ausführungsformen wird die in das Plasma eingespeiste Leistung so gesteuert, daß sich die Metallionen so abscheiden, daß auf der Polymerelektrolytmembran Metallcluster entstehen. Es hat sich herausgestellt, daß eine Abscheidung, die zur Bildung von Metallclustern führt, die katalytische Aktivität zu steigern vermag. Entscheidend hierbei ist, daß die zusammenhängende Oberfläche des katalytisch aktiven Metalls einen Schwellwert überschreitet. Bis zum Erreichen dieses Schwellwertes wird die katalytische Aktivität Material vergleichsweise stark durch Kohlenmonoxid beeinträchtigt. Die Beeinträchtigung durch Kohlenmonoxid wird durch Überschreiten des Schwellwertes minimiert. Diese Wirkung bei Überschreiten eines Schwellwertes wird in der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen 197 10 819.9-45 beschrieben. 35

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Polymerelektrolytmembranen in Verbindung mit den Metallclustern vorzugsweise in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eingesetzt. Die gesteigerte katalytische Aktivität durch das Vorsehen der katalytisch aktiven Cluster ermöglicht eine interne Reformierung, die der elektrochemischen Reaktion vorgeschaltet ist. Die gesteigerte Aktivität ermöglicht nämlich eine Absenkung der Temperatur, die für eine Methanol-Dampf-Reformierungsreaktion mindestens erforderlich ist. 40

Hohe Temperaturen haben ferner nachteilhaft zur Folge, daß sich das Gleichgewicht bei der sogenannten Shift-Reaktion ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) in Richtung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ verschiebt. Es handelt sich somit um eine parasitäre Reaktion, die zum Verlust von Wasserstoff führt. Kann die Temperatur abgesenkt werden, so verschiebt sich das Gleichgewicht bei der Shift-Reaktion in Richtung $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Es steht entsprechend mehr Wasserstoff zur Verfügung. Zugleich reduziert 45

sich der Kohlenmonoxidanteil, wodurch Vergiftungserscheinungen vermindert werden. Eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle ist die Folge.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind die Metalle so gewählt und werden so abgeschieden, daß eine Sperrschicht nach Abscheidung der Metalle vorliegt. Insbesondere Palladium-Silber-haltige Legierungen werden abgeschieden, um eine Sperrschicht auf der Elektrolytmembran abzuscheiden. Im Vergleich zur Aufbringung einer Palladium-Silber-Schicht durch Sputtern entsteht bei der Abscheidung mittels eines Plasmas ein gleichmäßigerer Film. Ein gleichmäßigerer Film auf der Polymerelektrolytmembran hat zur Folge, daß die Sperrwirkung der Palladium-Silber-Schicht verbessert ist.

Eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle ist die Folge.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle, bei der die Elektrolytmembran einer Plasmabehandlung unterzogen wird und auf die Elektrolytmembran beidseitig Elektroden aufgebracht werden.
2. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch, bei dem das Plasma aus silizium- oder kohlenstoffhaltigen Gasen erzeugt wird.
3. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in das Plasma katalytisch aktive Metallionen eingespeist werden, so daß sich diese auf der Elektrolytmembran abscheiden.
4. Verfahren zur Herstellung einer PEM-Brennstoffzelle nach vorhergehendem Anspruch, bei dem Palladium und Silber in Form von Metallionen vorgesehen sind.
5. Verwendung einer PEM-Brennstoffzelle, die durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist und die auf der Polymerelektrolytmembran abgeschiedene Metallcluster aufweist, zur internen Reformierung von Brennstoff.

45

50

55

60

65

- Leerseite -